



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110660583 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 201811196824.5

(22) 申请日 2018.06.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110660583 A

(43) 申请公布日 2020.01.07

(62) 分案原申请数据  
201810713410.9 2018.06.29

(73) 专利权人 浙江清华柔性电子技术研究院  
地址 314006 浙江省嘉兴市南湖区浙江清  
华长三角研究院B座15层  
专利权人 清华大学

(72) 发明人 冯雪 王志建 陈颖

(74) 专利代理机构 杭州华进联浙知识产权代理  
有限公司 33250  
专利代理师 李丽华

(51) Int. Cl.

H01G 4/002 (2006.01)

H01G 4/005 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/33 (2006.01)

G23C 14/08 (2006.01)

G23C 14/35 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6212057 B1, 2001.04.03

US 2011090665 A1, 2011.04.21

US 2010202100 A1, 2010.08.12

CN 107634178 A, 2018.01.26

US 2003072129 A1, 2003.04.17

US 2004175585 A1, 2004.09.09

审查员 樊正海

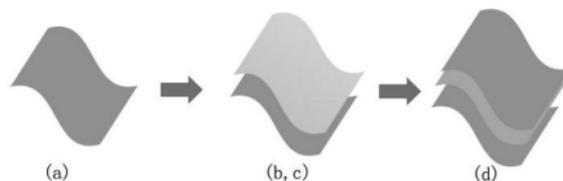
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

薄膜电容器

(57) 摘要

本发明涉及一种薄膜电容器。所述薄膜电容器包括电介质薄膜和电极层,所述电介质薄膜包括柔性金属衬底以及形成于所述柔性金属衬底上的钛酸锶薄膜,所述电极层形成于所述钛酸锶薄膜上。该薄膜电容器的电介质薄膜为陶瓷薄膜,具有高介电常数、低介电损耗、高击穿场强和高储能密度,而且柔韧性较好,可以代替高分子薄膜作为薄膜电容器的电介质薄膜,从而可促进薄膜电容器面向小型化、轻薄化、高集成化和多功能化的趋势发展。



1. 一种薄膜电容器,其特征在于,包括电介质薄膜和电极层,所述电介质薄膜包括柔性金属衬底以及形成于所述柔性金属衬底上的钛酸锶薄膜,所述电极层形成于所述钛酸锶薄膜上,其中,所述柔性金属衬底作为电极,所述柔性金属衬底选自压延铜箔,表面粗糙度为 $0.4\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ ,表面张力 $\geq 60$ 达因,所述钛酸锶薄膜的厚度为 $10\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ,晶粒大小 $30\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的薄膜电容器,其特征在于,所述电介质薄膜的最小弯折半径为 $2\text{mm}\sim 20\text{mm}$ ;及/或

所述电介质薄膜的介电常数为 $280\sim 310$ ;及/或

所述电介质薄膜的介电损耗为 $0.003\sim 0.05$ ;及/或

所述电介质薄膜的击穿场强为 $1000\text{kV}/\text{cm}\sim 3000\text{kV}/\text{cm}$ ;及/或

所述电介质薄膜的储能密度 $12\text{J}/\text{cm}^3\sim 55\text{J}/\text{cm}^3$ 。

3. 根据权利要求1所述的薄膜电容器,其特征在于,所述柔性金属衬底的厚度为 $12\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的薄膜电容器,其特征在于,所述电极层的厚度为 $100\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的薄膜电容器,其特征在于,所述电极层的方阻为 $0.001\text{m}\Omega/\square\sim 0.5\Omega/\square$ 。

6. 根据权利要求1所述的薄膜电容器,其特征在于,所述电极层的材料包括铜、铂、金、银、铝中的至少一种。

## 薄膜电容器

[0001] 本申请是“申请号为:201810713410.9,申请日为2018年6月29日,发明名称为:柔性储能薄膜及其制备方法、薄膜电容器”的发明申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及能源领域,特别是涉及薄膜电容器。

### 背景技术

[0003] 随着电子设备逐渐往小型化、多功能和轻薄化等趋势发展,组成电子设备的电子元器件也需要面向小型化、轻薄化、高集成化和多功能化的趋势发展。

[0004] 对于薄膜电容器,实现小型化较理想的途径为提高电介质薄膜的介电常数以增加电容量。电介质薄膜主要有高分子储能薄膜和陶瓷储能薄膜,在传统的薄膜电容器中,使用的电介质薄膜主要为高分子储能薄膜。由于陶瓷储能薄膜的介电常数远远高于高分子储能薄膜的介电常数,因此,使用陶瓷储能薄膜取代高分子储能薄膜符合薄膜电容器的发展趋势。但是,陶瓷储能薄膜缺少高分子储能薄膜的柔韧性。

### 发明内容

[0005] 基于此,有必要针对薄膜电容器的电介质薄膜的问题,提供一种薄膜电容器;该薄膜电容器的电介质薄膜为陶瓷薄膜,从而可促进薄膜电容器面向小型化、轻薄化、高集成化和多功能化的趋势发展。

[0006] 一种薄膜电容器,包括电介质薄膜和电极层,所述电介质薄膜包括柔性金属衬底以及形成于所述柔性金属衬底上的钛酸锶薄膜,所述电极层形成于所述钛酸锶层上。

[0007] 在其中一个实施例中,所述电介质薄膜的最小弯折半径为2mm~20mm;及/或

[0008] 所述电介质薄膜的介电常数为280~310;及/或

[0009] 所述电介质薄膜的介电损耗为0.003~0.05;及/或

[0010] 所述电介质薄膜的击穿场强为1000kV/cm~3000kV/cm;及/或

[0011] 所述电介质薄膜的储能密度 $12\text{J}/\text{cm}^3\sim 55\text{J}/\text{cm}^3$ 。

[0012] 在其中一个实施例中,所述钛酸锶薄膜的厚度为10nm~2 $\mu\text{m}$ ,晶粒大小30nm~500nm。

[0013] 在其中一个实施例中,所述柔性金属衬底的厚度为12 $\mu\text{m}$ ~18 $\mu\text{m}$ ;及/或

[0014] 所述柔性金属衬底的表面粗糙度为0.4 $\mu\text{m}$ ~0.8 $\mu\text{m}$ ;及/或

[0015] 所述柔性金属衬底的表面张力 $\geq 60$ 达因;及/或

[0016] 所述柔性金属衬底包括铜箔。

[0017] 在其中一个实施例中,所述电极层的厚度为100nm~3 $\mu\text{m}$ 。

[0018] 在其中一个实施例中,所述电极层的方阻为0.001m $\Omega/\square\sim 0.5\Omega/\square$ 。

[0019] 在其中一个实施例中,所述电极层的材料包括铜、铂、金、银、铝中的至少一种。

[0020] 上述电介质薄膜为陶瓷薄膜,具有高介电常数、低介电损耗、高击穿场强和高储能

密度,而且柔韧性较好,可以代替高分子薄膜作为薄膜电容器的电介质薄膜,从而可促进薄膜电容器面向小型化、轻薄化、高集成化和多功能化的趋势发展。同时,薄膜电容器还具有无极性、绝缘阻抗高、频率特性优异(频率响应宽)、介质损耗小等优点。可应用于电子、家电、通讯、电力、电气化铁路、新能源汽车、风力发电、太阳能发电等多个行业。尤其是在信号交连的部分,使用本发明频率特性好、介质损耗低的薄膜电容器,可确保信号在传送时,不致有太大的失真情形发生,具有良好的电工性能和高可靠性。

### 附图说明

[0021] 图1为本发明柔性储能薄膜的制备工艺流程图,图中,(a)为柔性金属衬底,(b,c)为在柔性金属衬底上形成钛酸锶薄膜,(d)为在钛酸锶薄膜上形成电极层;

[0022] 图2为本发明实施例1、实施例10和对比例1的储能薄膜的示意图,图中,(g)为实施例1的柔性储能薄膜,(f)为实施例10的柔性储能薄膜,(e)为对比例1的钛酸锶储能薄膜。

### 具体实施方式

[0023] 以下将对本发明提供的薄膜电容器作进一步说明。

[0024] 如图1所示,本发明提供的柔性储能薄膜的制备方法包括:

[0025] (a),提供一柔性金属衬底;

[0026] (b),以钛酸锶作为靶材,采用磁控溅射方法在所述柔性金属衬底上沉积形成钛酸锶薄膜预制层;

[0027] (c),对沉积有钛酸锶薄膜预制层的柔性金属衬底进行热处理,得到钛酸锶薄膜;以及

[0028] (d),在所述钛酸锶薄膜上形成电极层,得到柔性储能薄膜。

[0029] 在步骤(a)中,所述柔性金属衬底的材料不限,只要柔韧性好、高温抗氧化能力强、具有导电性、不与陶瓷薄膜反应即可,包括Pt、Au、Ag、Cu、Ni、Ti、Al中的一种。

[0030] 考虑到铜箔是电子工业领域性价比最好的金属材料,其电阻率为 $1.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ,仅次于银( $1.65 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ),导热系数 $401W/(m \cdot K)$ ,仅次于银( $420W/(m \cdot K)$ ),而铜的价格远低于银的价格。其次,工业用铜箔比较成熟,铜箔分为压延铜箔和电解铜箔,且都经过电镀处理以防氧化和高温防氧化,在 $400^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ 的空气中煅烧都不会产生氧化。因此,所述柔性金属衬底优选为铜箔。

[0031] 进一步的,所述压延铜箔由平行于铜箔表面的棒状晶粒组成,具有较优的耐弯折性能,所述电解铜箔由垂直于铜箔表面的棒状晶粒组成,耐弯折性能低于压延铜箔,因此,所述铜箔优选为压延铜箔。

[0032] 所述柔性衬底越薄,柔韧性越好,因此,所述柔性衬底的厚度为 $12\mu m \sim 18\mu m$ ,进一步优选为 $12\mu m$ 的压延铜箔。

[0033] 在薄膜电容器中,柔性衬底作为电极,钛酸锶薄膜与电极接触的实际面积与柔性衬底的表面粗糙度有关,表面粗糙度越大,实际接触面积越大,单位几何面积电容值就越大。但是,柔性衬底的表面粗糙度过大,容易造成钛酸锶薄膜表面产生孔洞,影响柔性储能薄膜的储能性能。因此,所述柔性衬底的表面粗糙度为 $0.4\mu m \sim 0.8\mu m$ 。

[0034] 所述柔性衬底的表面张力 $\geq 60$ 达因,优选为柔性衬底的表面张力 $> 60$ 达因,柔性

衬底的表面张力越高,钛酸锶薄膜与柔性衬底之间的结合力就越强。

[0035] 可通过对柔性衬底的表面进行处理,增加表面活性,从而提高表面张力。优选的,所述处理的方法为:先对柔性衬底进行加热,设定温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ,保温10分钟 $\sim$ 30分钟,然后采用霍尔离子源对柔性衬底进行处理,霍尔离子源电压 $800\text{V}\sim 2000\text{V}$ ,电流为 $0.5\text{A}\sim 2\text{A}$ ,处理的时间为 $1\text{min}\sim 10\text{min}$ 。

[0036] 在步骤(b)中,采用磁控溅射工艺在所述柔性金属衬底上沉积形成钛酸锶薄膜预制层。在电场和磁场作用下高速螺旋运动的离子轰击钛酸锶靶材,从钛酸锶靶材上轰击下来的原子或离子团沉积在柔性金属衬底上形成钛酸锶薄膜预制层。由于磁控溅射粒子具有高达 $1\text{eV}$ 至 $10\text{eV}$ 的能量,在柔性金属衬底表面能维持较高的表面迁移率,所以形成的钛酸锶薄膜预制层结晶性能较好,沉积效率高,形成钛酸锶薄膜预制层所需的柔性金属衬底的温度较低,与集成工艺兼容性较好。

[0037] 本发明采用磁控溅射工艺在所述柔性金属衬底上沉积形成钛酸锶薄膜预制层与PLD、溶胶凝胶和水热法等相比,具有沉积效率高,成膜结晶度好等优点,有利于柔性储能薄膜的储能性能的提升。且整个过程为物理过程,成膜结束时无需氧气冷却保护,有利于保护柔性金属衬底不被氧化而具有高电导率。

[0038] 如果钛酸锶靶材致密度不高,则钛酸锶靶材的表面及内部气孔比较多,在磁控溅射时的高压和高温的作用下,钛酸锶靶材易产生微裂纹,微裂纹扩展导致钛酸锶靶材开裂。因此,钛酸锶靶材的致密度优选为 $\geq 96\%$ ,进一步优选为 $> 96\%$ ,使靶材便于磁控溅射,工作稳定。

[0039] 在磁控溅射工艺中,所述磁控溅射的工作气氛为氩气,所述氩气的流量为 $30\text{sccm}\sim 120\text{sccm}$ ,真空度为 $0.1\text{Pa}\sim 0.5\text{Pa}$ 。所述磁控溅射的功率为 $50\text{W}\sim 200\text{W}$ ,沉积的时间为1分钟 $\sim$ 60分钟。

[0040] 进一步的,沉积得到的钛酸锶薄膜预制层的厚度为 $30\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ ,晶粒尺寸为 $10\text{nm}\sim 450\text{nm}$ ,薄膜结构致密。

[0041] 在步骤(c)中,对沉积有钛酸锶薄膜预制层的柔性金属衬底进行热处理,所述热处理为退火热处理。在 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 退火时, $\text{SrTiO}_3$ 陶瓷中的Sr、Ti和O原子可以依靠晶格振动而相互交换能量,处于畸变位置的一些原子,可以恢复到正常状态,因而使内应力相应减小。在 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 退火时,Sr、Ti和O原子的活动能力增大,因此一些原来被“冻结”的空位、填隙原子和位错将在膜内发生复合,或者移到表面和晶界而消失,或者组合成能量较低的缺陷组态(如位错环、空位团等)。在这种情况下,薄膜的内应力将大幅度降低。而在 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下退火时,Sr、Ti和O原子的扩散加剧,除可以进一步消除冻结的缺陷外,还会发生各种再结晶,从而使晶界减少,进而使薄膜内应力显著下降。优选的,本发明热处理的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ,时间为20分钟 $\sim$ 60分钟。通过采用不同温度、时间的退火热处理,使钛酸锶薄膜预制层中的晶格失配、晶格重构、杂质、相变等非平衡缺陷大量消失,得到钛酸锶薄膜。与钛酸锶薄膜预制层相比,钛酸锶薄膜的内应力显著降低。

[0042] 优选的,在热处理时充入氧气,所述氧气的流量为 $30\text{sccm}\sim 150\text{sccm}$ ,真空度为 $0.1\text{Pa}\sim 1\text{Pa}$ 。氧气可以消除钛酸锶陶瓷薄膜在沉积过程中出现的氧空位,可进一步减少钛酸锶陶瓷薄膜的缺陷。

[0043] 在步骤(d)中,电极层可以通过磁控溅射工艺沉积形成,即,在热处理之后再次使

用磁控溅射工艺在钛酸锶薄膜上沉积形成电极层,工作效率高。

[0044] 考虑到电极层越薄,电极层的方阻就越高,相应的,电极层的耐电压性能就越高;电极层越厚,电极层的方阻就越低,相应的,电极层的耐电流能力较高。而且,电极层越薄越容易被氧化,导致容量消失;而电极层越厚,电极层的耐电压能力就越低,导致电极层容易被击穿。优选的,所述电极层的厚度为100nm~3 $\mu$ m,所述电极层的方阻为0.001m $\Omega$ /□~0.5 $\Omega$ /□。

[0045] 优选的,所述电极层的材料包括铜、铂、金、银、铝中的至少一种,进一步优选为铜。

[0046] 本发明采用柔性金属衬底,通过磁控溅射工艺在柔性金属衬底上形成钛酸锶薄膜,然后在钛酸锶薄膜上形成电极层,构成陶瓷储能薄膜,不仅实现了陶瓷储能薄膜的柔性化,而且制备效率高,钛酸锶薄膜的结晶度、晶粒尺寸等微观结构好、内应力低,提高了柔性储能薄膜的储能性能。

[0047] 本发明还提供一种柔性储能薄膜,所述柔性储能薄膜包括柔性金属衬底以及依次形成于所述柔性金属衬底上的钛酸锶薄膜和电极层。

[0048] 所述钛酸锶薄膜的厚度为10nm~2 $\mu$ m,晶粒大小30~500nm;所述电极层的厚度为100nm~3 $\mu$ m。

[0049] 所述柔性金属衬底为包括铜箔,所述铜箔的厚度为12 $\mu$ m~18 $\mu$ m;及/或

[0050] 所述铜箔的表面粗糙度为0.4 $\mu$ m~0.8 $\mu$ m;及/或

[0051] 所述铜箔的表面张力 $\geq$ 60达因。

[0052] 所述柔性储能薄膜的最小弯折半径为2mm~20mm;及/或

[0053] 所述柔性储能薄膜的介电常数为280~310;及/或

[0054] 所述柔性储能薄膜的介电损耗为0.003~0.05;及/或

[0055] 所述柔性储能薄膜的击穿场强为1000kV/cm~3000kV/cm;及/或

[0056] 所述柔性储能薄膜的储能密度12J/cm<sup>3</sup>~55J/cm<sup>3</sup>。

[0057] 本发明的储能薄膜由柔性金属衬底、钛酸锶材料和电极层构成,不仅实现了储能薄膜的柔性化,同时还具有高介电常数、低介电损耗、高击穿场强和高储能密度。

[0058] 本发明还提供一种薄膜电容器,所述薄膜电容器包括如上述的柔性储能薄膜。

[0059] 使用本发明的柔性储能薄膜代替高分子薄膜,可促进薄膜电容器面向小型化、轻薄化、高集成化和多功能化的趋势发展。同时,薄膜电容器还具有无极性、绝缘阻抗高、频率特性优异(频率响应宽)、介质损耗小等优点。可应用于电子、家电、通讯、电力、电气化铁路、新能源汽车、风力发电、太阳能发电等多个行业。尤其是在信号交连的部分,使用本发明频率特性好、介质损耗低的薄膜电容器,可确保信号在传送时,不致有太大的失真情形发生,具有良好的电工性能和高可靠性。

[0060] 以下,将通过以下具体实施例对所述薄膜电容器做进一步的说明。

[0061] 实施例1:

[0062] 如图1所示,以压延铜箔为衬底,铜箔厚度为18微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至150 $^{\circ}$ C,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜箔的表面张力达到60达因。

[0063] 关小插板阀至真空度为0.4Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至80w,

以致密度为96%的钛酸锶作为靶材,沉积3分钟,在铜箔上形成130nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为80nm,结构致密。

[0064] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为30sccm,确保真空度为0.1Pa,设置加热温度300℃,保温时间30min。

[0065] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为100nm,方阻为 $0.5\ \Omega/\square$ ,得到如图2中(g)所示的柔性储能薄膜。

[0066] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度100nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为4mm,晶粒尺寸为120nm,介电常数为300,介电损耗为0.008,击穿场强为1800kV/cm,储能密度为 $30\text{J}/\text{cm}^3$ ,可应用于薄膜电容器中。

[0067] 实施例2:

[0068] 如图1所示,以压延铜箔为衬底,铜箔厚度为12微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。真空腔室加热至150℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜箔的表面张力达到65达因。

[0069] 关小插板阀至真空度为0.4Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至80w,以致密度为97%的钛酸锶作为靶材,沉积4分钟,在铜箔上形成150nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为80nm,结构致密。

[0070] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为60sccm,确保真空度为0.2Pa,设置加热温度350℃,保温时间60min。

[0071] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为500nm,方阻为 $0.1\ \Omega/\square$ ,得到柔性储能薄膜。

[0072] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度120nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为3mm,晶粒尺寸为100nm,介电常数为300,介电损耗为0.008,击穿场强为1800kV/cm,储能密度为 $30\text{J}/\text{cm}^3$ ,可应用于薄膜电容器中。

[0073] 实施例3:

[0074] 如图1所示,以压延铜箔为衬底,铜箔厚度为12微米,表面粗糙度为0.4微米,置于真空腔室,抽真空至 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。真空腔室加热至150℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为50sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理5min,使铜箔的表面张力达到60达因。

[0075] 关小插板阀至真空度为0.2Pa,保持氩气流量为50sccm,开启磁控溅射电源至120w,以致密度为98%的钛酸锶作为靶材,沉积1分钟,在铜箔上形成60nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为120nm,结构致密。

[0076] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为120sccm,确保真空度为0.6Pa,设置加热温度360℃,保温时间60min。

[0077] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ ,方阻为 $0.05\ \Omega/\square$ ,得到柔性储能薄膜。

[0078] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度50nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为2.5mm,晶粒尺寸为140nm,介电常数为310,介电损耗为0.008,击穿场强为2500kV/cm,储能密度为40J/cm<sup>3</sup>,可应用于薄膜电容器中。

[0079] 实施例4:

[0080] 如图1所示,以压延铜箔为衬底,铜箔厚度为12微米,表面粗糙度为0.8微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至200℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为50sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为1A,处理5min,使铜箔的表面张力达到75达因。

[0081] 关小插板阀至真空度为0.2Pa,保持氩气流量为50sccm,开启磁控溅射电源至50w,以致密度为96%的钛酸锶作为靶材,沉积2分钟,在铜箔上形成30nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为10nm,结构致密。

[0082] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为100sccm,确保真空度为0.6Pa,设置加热温度400℃,保温时间60min。

[0083] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积30分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为2μm,方阻为0.002mΩ/□,得到柔性储能薄膜。

[0084] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度10nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为2mm,晶粒尺寸为30nm,介电常数为280,介电损耗为0.006,击穿场强为3000kV/cm,储能密度为55J/cm<sup>3</sup>,可应用于薄膜电容器中。

[0085] 实施例5:

[0086] 如图1所示,以电解铜箔为衬底,铜箔厚度为18微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至250℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜箔的表面张力达到75达因。

[0087] 关小插板阀至真空度为0.5Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至200w,以致密度为98%的钛酸锶作为靶材,沉积5分钟,在铜箔上形成300nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为450nm,结构致密。

[0088] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为70sccm,确保真空度为0.3Pa,设置加热温度600℃,保温时间30min。

[0089] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积1小时,形成铜电极层,铜电极层的厚度为3μm,方阻为0.001mΩ/□,得到柔性储能薄膜。

[0090] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度240nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为10mm,晶粒尺寸为500nm,介电常数为300,介电损耗为0.008,击穿场强为1500kV/cm,储能密度为25J/cm<sup>3</sup>,可应用于薄膜电容器中。

[0091] 实施例6:

[0092] 如图1所示,以电解铜箔为衬底,铜箔厚度为18微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至150℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜

箔的表面张力达到65达因。

[0093] 关小插板阀至真空度为0.4Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至200w,以致密度为99%的钛酸锶作为靶材,沉积60分钟,在铜箔上形成3.5微米的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为450nm,结构致密。

[0094] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为150sccm,确保真空度为1Pa,设置加热温度600℃,保温时间30min。

[0095] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积30分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为1.5μm,方阻为0.01mΩ/□,得到柔性储能薄膜。

[0096] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度3μm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为20mm,晶粒尺寸为500nm,介电常数为300,介电损耗为0.007,击穿场强为1000kV/cm,储能密度为12J/cm<sup>3</sup>,可应用于薄膜电容器中。

[0097] 实施例7:

[0098] 如图1所示,以电解铜箔为衬底,铜箔厚度为12微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至150℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理6min,使铜箔的表面张力达到70达因。

[0099] 关小插板阀至真空度为0.5Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至100w,以致密度为98%的钛酸锶作为靶材,沉积30分钟,在铜箔上形成2μm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为270nm,结构致密。

[0100] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为120sccm,确保真空度为0.8Pa,设置加热温度400℃,保温时间30min。

[0101] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流6A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为800nm,方阻为0.05Ω/□,得到柔性储能薄膜。

[0102] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度1.8μm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为12mm,晶粒尺寸为300nm,介电常数为310,介电损耗为0.006,击穿场强为1500kV/cm,储能密度为25J/cm<sup>3</sup>,可应用于薄膜电容器中。

[0103] 实施例8:

[0104] 如图1所示,以电解铜箔为衬底,铜箔厚度为18微米,表面粗糙度为0.5微米,置于真空腔室,抽真空至 $3 \times 10^{-3}$ Pa。真空腔室加热至150℃,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜箔的表面张力达到60达因。

[0105] 关小插板阀至真空度为0.1Pa,保持氩气流量为30sccm,开启磁控溅射电源至90w,以致密度为97%的钛酸锶作为靶材,沉积40分钟,在铜箔上形成900nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为160nm,结构致密。

[0106] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为90sccm,确保真空度为0.5Pa,设置加热温度300℃,保温时间30min。

[0107] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射

电流4A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为100nm,方阻为 $0.5\ \Omega/\square$ ,得到柔性储能薄膜。

[0108] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度800nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为10mm,晶粒尺寸为200nm,介电常数为300,介电损耗为0.008,击穿场强为1300kV/cm,储能密度为 $23\text{J}/\text{cm}^3$ ,可应用于薄膜电容器中。

[0109] 实施例9:

[0110] 如图1所示,以电解铜箔为衬底,铜箔厚度为12微米,表面粗糙度为0.8微米,置于真空腔室,抽真空至 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。真空腔室加热至 $200^\circ\text{C}$ ,保温时间10min,充入氩气,氩气流量为30sccm。打开霍尔离子源,设置霍尔离子源的电压为1000v,电流为0.5A,处理1min,使铜箔的表面张力达到70达因。

[0111] 关小插板阀至真空度为0.4Pa,保持氩气流量为120sccm,开启磁控溅射电源至130w,以致密度为98%的钛酸锶作为靶材,沉积20分钟,在铜箔上形成560nm的钛酸锶薄膜预制层,钛酸锶薄膜预制层的晶粒尺寸为240nm,结构致密。

[0112] 关闭氩气,充入氧气,氧气流量为50sccm,确保真空度为0.2Pa,设置加热温度 $300^\circ\text{C}$ ,保温时间30min。

[0113] 关闭氧气阀,打开氩气阀,确保真空度为0.4Pa,打开磁控溅射电源,设定磁控溅射电流4A,以金属铜作为靶材,沉积10分钟,形成铜电极层,铜电极层的厚度为500nm,方阻为 $0.1\ \Omega/\square$ ,得到柔性储能薄膜。

[0114] 经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度500nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为6mm,晶粒尺寸为200nm,介电常数为300,介电损耗为0.006,击穿场强为1600kV/cm,储能密度为 $21\text{J}/\text{cm}^3$ ,可应用于薄膜电容器中。

[0115] 实施例10:

[0116] 实施例10与实施例1区别仅在于,实施例10的衬底为铝箔,得到如图2中(f)所示的柔性储能薄膜,柔性储能薄膜可应用于薄膜电容器中。经测试,所获得的柔性储能薄膜中钛酸锶薄膜的厚度120nm,柔性储能薄膜的最小弯折半径为5mm,晶粒尺寸为140nm,介电常数为300,介电损耗为0.009,击穿场强为1500kV/cm,储能密度为 $25\text{J}/\text{cm}^3$ ,可应用于薄膜电容器中。

[0117] 对比例1:

[0118] 以刚性硅基片为衬底,通过实施例1的磁控溅射方法在硅基片上依次形成钛酸锶薄膜和Pt电极层,得到如图2中(e)所示的钛酸锶储能薄膜。

[0119] 从图2可知,对比例1的钛酸锶陶瓷储能薄膜不具有柔性,且晶粒尺寸较大。本发明实施例1的储能薄膜不仅具有柔性,且钛酸锶薄膜的微观结构致密、均匀,晶粒尺寸细小,因此其弯曲半径小且储能密度优。而实施例10的柔性储能薄膜虽然具有柔性,但是晶粒尺寸较大,柔性储能薄膜的弯曲半径和储能性能都弱于实施例1。

[0120] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0121] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来

说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

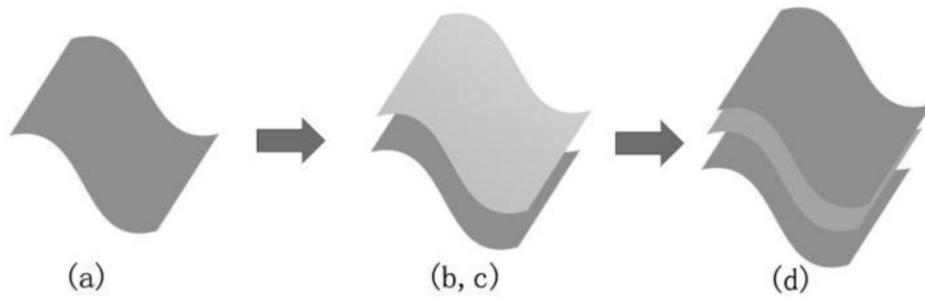


图1

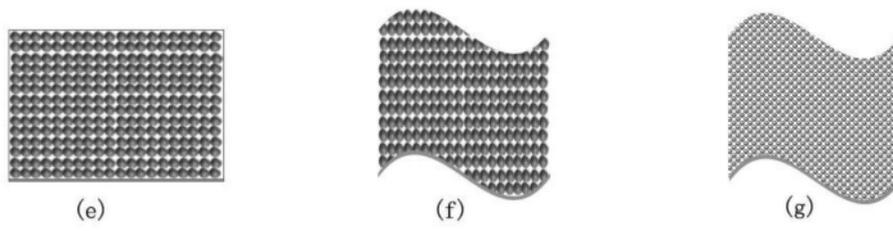


图2